

обеспечения ZView. Полученные значения ASR сравнили с таковыми для стандартного катодного материала $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

1. Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2372–2378.

2. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and charge transfer in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. 2010. doi:10.1016/j.ssi.2010.03.022.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$

Сидорова И.Г., Разумкова И.А.

Тюменский Государственный Университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Прогресс науки и техники требует постоянного поиска новых материалов. Одной из важных задач в современной химии является синтез новых неорганических соединений, на основе которых возможна разработка перспективных материалов и дальнейшее развитие материаловедения. Соединения 3d- элементов являются богатейшим резервом для новых материалов.

Актуально сопоставить данные термодинамического прогноза с экспериментально построенной фазовой диаграммой системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$, которая относится к эвтектическим системам с обширной областью гомогенности на основе сульфида скандия.

Термодинамическая оценка поведения компонентов в расплаве проведена на основе данных термического анализа в приближении регулярных растворов (Гильдебранд) по уравнению Ван Лаара (1)

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{n,l}} + \frac{R}{\Delta H_{n,l}} \left(\ln \frac{x^S}{x^L} \right) \quad (1)$$

Исходя из оценок теплот плавления, рассчитываются избыточные свободные парциальные (2) и интегральные (3) энергии Гиббса, энергии взаимнообмена (в эвтектиках) (4):

$$\overline{G}^E = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}(T - T_{пл}) + RT \ln \frac{x^S}{x^L} \quad (2) \quad G^E = \sum_i x_i \overline{G}_i^E \quad (3) \quad A_G = \frac{G^E}{x_1 x_2} \quad (4),$$

где $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ – температура и теплота плавления соединения; X^L и X^S составы жидкой и твёрдой фаз при температуре T [1].

Ввиду того, что экспериментальных точек X^S и X^L на коноде почти нет, информация по солидусу взята с кривых, полученных аппроксимацией экспериментальных данных алгебраическими полиномами не выше второй степени по методу наименьших квадратов с помощью программного комплекса Edstate2D.

Теплоты плавления, вычисленные для системы, составляют $\Delta H_{пл}(\text{Sc}_2\text{S}_3) = 45$ кДж/моль и $\Delta H_{пл}(\text{NiS}) = 2.9$ кДж/моль и хорошо сопоставимы с теплотами плавления, согласно литературным данным, для сульфида никеля ($\Delta H_{пл}(\text{NiS}) = 2.6$ кДж/моль) [2], и сульфида скандия, рассчитанным для систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$.

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ расплав характеризуется отрицательным отклонением от идеальности. В эвтектике избыточная интегральная свободная энергия Гиббса $G^E = -4.2$ кДж/моль, а энергия взаимнообмена $A_G = -89.0$ кДж/моль. Температурная зависимость $\overline{G}^E(\text{NiS})$ хорошо описывается линейной моделью $\overline{G}^E = \overline{H}^E - T \overline{S}^E$ с параметрами $\overline{H}^E = -34$ кДж/моль·К и $\overline{S}^E = -27$ Дж/моль·К (коэффициент корреляции $r > 0,99$).

Отрицательное отклонение расплава от идеальности в районе 50 – 90 мол. % NiS указывает на возможность образования промежуточной фазы. Однако изучение наиболее характерных для фазообразования составов 1 : 1 и 3 : 1 (NiSc_2S_4 и $\text{Sc}_6\text{NiS}_{10}$) при различных температурах отжига не подтвердили образование новых соединений.

1. Термодинамика фазовых превращений в системах $\text{MgS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}$) / Н.А. Хритохин, О.В. Андреев, Т.М. Бурханова и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 129 – 131.

2. Горбачёв В.В. Полупроводниковые соединения A2B. М.: Металлургия, 1980. 132 с.